

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 7 日 (07.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/061639 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 201/00, 5/03, 157/10, 157/12 (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018619
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 14 日 (14.12.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-427398
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古谷 円 (FURUYA, Yutaka) [JP/JP]; 〒6410052 和歌山県和歌山市東高松 3-6-9 Wakayama (JP). 山口 浩一 (YAMAGUCHI, Koichi) [JP/JP]; 〒5940041 大阪府和泉市いぶき野 3-1 4-9-6 0 3 Osaka (JP). 阿河 哲朗 (AGAWA, Tetsuro) [JP/JP]; 〒5918031 大阪府堺市百舌鳥梅北町 5-2 4 0 Osaka (JP). 山村 和夫 (YAMAMURA, Kazuo) [JP/JP]; 〒5938303 大阪府堺市上野芝向ヶ丘町 1-1 3-1 9 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOSETTING POWDER COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱硬化性粉体塗料組成物

(57) Abstract: A thermosetting powder coating composition which comprises a film-forming ingredient capable of being crosslinked and cured by transesterification between carboxylic ester groups and hydroxy groups and a transesterification catalyst, wherein the transesterification catalyst comprises an organic sulfonic acid salt (X) formed from a carboxamide and a fluorinated organic sulfonic acid.

(57) 要約: この熱硬化性粉体塗料組成物は、カルボン酸エステル基と水酸基とのエステル交換反応により架橋硬化し得る被膜形成成分とエステル交換反応触媒とを含有する熱硬化性粉体塗料組成物であって、前記エステル交換反応触媒がカルボン酸アミドとフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される有機スルホン酸塩 (X) で構成される。



WO 2005/061639 A1

明 細 書

熱硬化性粉体塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、低温硬化性に優れ、かつ貯蔵安定性にも優れ、耐酸性などの諸特性に優れた被膜を形成可能な熱硬化性粉体塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 熱硬化性粉体塗料組成物は、塗装時に有機溶剤を大気中に揮散することのない、環境調和型塗料として金属塗装全般に広く使用されている。なかでも、エポキシ基含有ビニル系重合体やポリエステル樹脂を樹脂成分とした形の熱硬化性粉体塗料組成物は、特に加工性、耐溶剤性など諸物性に優れた被膜を形成し得るものであることから、需要が急速に拡大しつつある。

[0003] かかる熱硬化性粉体塗料組成物は有機溶剤を含まないことから、VOC削減という観点からは最も優れた塗料組成物であるといえるが、他方、熱硬化型の溶剤系塗料と比較して、塗料組成物を架橋硬化させるために高い焼き付け温度を必要とし、省エネルギー化の観点、エネルギーコストの削減という点で問題である。

[0004] 加えてプラスチック、木材など熱に比較的弱い部材や温度が上がりにくい部材に対して適用が困難であるという問題もあることから、熱硬化性粉体塗料組成物の焼き付け温度の低温化は急務の課題とされている。

[0005] 現在、熱硬化性粉体塗料組成物として実用化されている硬化系としては、水酸基含有ポリエステルとブロックイソシアネートとの組合せ、酸基含有ポリエステルとエポキシ化合物との組合せ、酸基含有ポリエステルとトリグリシジルイソシアヌレートとの組合せ、エポキシ基含有ビニル系重合体と二塩基酸との組合せ等が採用されており、それらを使用した熱硬化性粉体塗料組成物の焼き付け条件は180℃程度が一般的である。比較的低温硬化可能なエポキシ基含有ビニル系重合体と二塩基酸の硬化系ですら、焼き付け温度は140℃以上とすることが必要である。

[0006] 他方、熱硬化型の溶剤系塗料では、一般にアミノ樹脂硬化タイプのように低温硬化性に優れるものであれば、120℃以下の乾燥、焼き付け条件で用いられている。した

がって、産業界におけるラインサイドで、現状の熱硬化型の溶剤系塗料から熱硬化性粉体塗料組成物に置き換えるためには、既存の焼き付け条件より高温に焼き付け炉を設定しなければならないという問題があることから、熱硬化性粉体塗料組成物が高温での焼き付けが必要であることは、環境調和型の熱硬化性粉体塗料組成物への置き換えの障害となっている。

- [0007] 熱硬化性粉体塗料組成物の焼き付け温度を低温化する手法としては、アミノ樹脂のような低温硬化性に優れた硬化剤の使用や、高活性触媒の使用などが考えられるが、耐熱性が不十分であったり、固相反応を助長させることから、貯蔵時における熱硬化性粉体塗料組成物の耐ブロッキング性が低下し貯蔵安定性に問題を生じてしまい、実用に供することはできなかった。
- [0008] 従来より知られているその他の硬化形式としては、例えばエポキシ基及び水酸基を併有するビニル系重合体と、脂肪族二塩基酸と、アミノ基含有化合物及びアルデヒド系化合物の縮合物、又は該縮合物をエーテル化せしめたアミノプラストとを必須成分として含有する粉体塗料用樹脂組成物があるが、該粉体塗料用樹脂組成物では150℃の焼き付け温度が必要とされている(例えば、特許文献1参照。)
- [0009] また、カルボン酸アルキルエステル基と、水酸基を併有する共重合体からなる樹脂と、硬化触媒としてテトライソプロピルチタネート、あるいはパラトルエンスルホン酸などのエステル交換触媒とを含有する粉体塗料樹脂組成物が知られている(例えば、特許文献2参照。)。該組成物では、カルボン酸アルキルエステル基と水酸基とのエステル交換反応が架橋硬化反応に利用されているが、180℃の焼き付け温度が必要とされている。
- [0010] その他、熱硬化性粉体塗料組成物に関する研究ではないが、低温硬化が可能な硬化系として、ジフェニルアンモニウムとトリフルオロメタンスルホン酸とを用いて得られるジフェニルアンモニウム・トリフレートが、n-オクタノールなどの1価のアルコールと3-フェニルプロピオン酸などの1価の酸とのエステル化や、3-フェニルプロピオン酸メチルなどのモノエステルと1価のアルコールとのエステル交換反応において、80〜110℃という比較的低温条件下において反応性向上に効果が有ることが報告されている(例えば、非特許文献1)。

[0011] 特許文献1:特開平9-87552号公報

[0012] 特許文献2:特開平8-92503号公報

非特許文献1:テトラヘドロンレターズ (2000), 41(27), 5249-5252

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、前記したジフェニルアンモニウム・トリフレートを用いて、カルボン酸エステル基と水酸基とを有する化合物をエステル交換反応により架橋硬化させると、得られる被膜には著しい着色が生じることから、被膜外観が重視される熱硬化性粉体塗料組成物に応用することはできなかった。また、前記非特許文献1には熱硬化性粉体塗料組成物に用いられる樹脂のように、反応性官能基を多数有する化合物の硬化反応や、熱硬化性粉体塗料組成物についての知見は一切記載されていない。

[0014] 以上のように、従来の技術を駆使し熱硬化性粉体塗料組成物において低温硬化性を向上させようとしても、耐ブロッキング性などの貯蔵安定性が犠牲となってしまう、実用に供するものは得られなかった。すなわち従来の実用可能な熱硬化性粉体塗料組成物で、低温硬化性が充分なものは無く、架橋硬化させるためには高温の焼き付け炉が必要であった。

[0015] このため従来の熱硬化性粉体塗料組成物では、プラスチック、木材など熱に比較的弱い部材や温度が上がりにくい部材に対しての使用が困難であるとともに、産業界において稼働している塗装ラインで、現状の熱硬化型の溶剤系塗料からの置き換えが進展しづらい状況となっていた。

[0016] 本発明の目的は、特に低温硬化性に優れ、かつ耐ブロッキング性などの貯蔵安定性に優れる、熱硬化性粉体塗料組成物を提供することにある。

また本発明のもう一つの目的は、前記の低温硬化性及び貯蔵安定性に優れることに加え、硬度、耐溶剤性、耐酸性及び耐屈曲性等に優れた被膜を形成可能な熱硬化性粉体塗料組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、本質的に良好なる貯蔵安定性が要求される熱硬化性粉体塗料組成物に適用可能であることを前提として、低温硬化性に優れる硬化系について研究

を重ねた結果、カルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される有機スルホン酸塩が、水酸基とカルボン酸エステル基との間のエステル交換反応を著しく促進する機能を有し、かつ硬化物の着色という問題も生じないことを見出した。

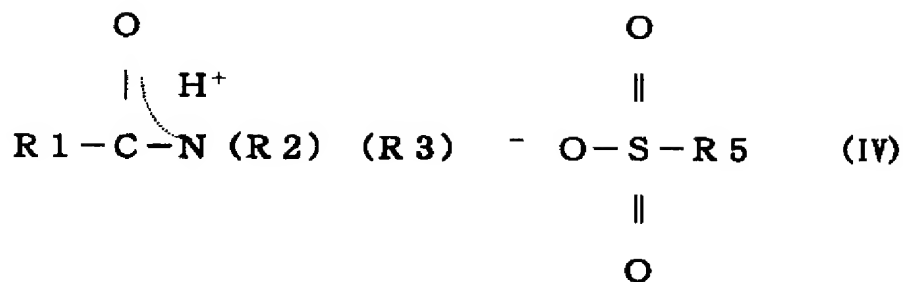
[0018] この新たな知見をもとに研究を進めたところ、水酸基を有する重合体及びカルボン酸エステル基を有する重合体、あるいは水酸基及びカルボン酸エステル基を併有する重合体と、前記カルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される有機スルホン酸塩とを含有する混合物を用いることにより、耐ブロッキング性などの貯蔵安定性に優れた熱硬化性粉体塗料組成物を得ることができ、さらに従来の熱硬化性粉体塗料組成物と比較して格段に低い温度で架橋硬化させて被膜を形成できることを見出した。

[0019] さらに、得られた熱硬化性粉体塗料組成物を用いて低温条件で架橋硬化させて形成した被膜が、良好な外観を有し、硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐屈曲性といった熱硬化性粉体塗料組成物に要求される一般的特性も良好であることを確認するに及んで本発明を完成するに至った。

[0020] すなわち本発明は、カルボン酸エステル基と水酸基とのエステル交換反応により架橋硬化し得る被膜形成成分とエステル交換反応触媒とを含有する熱硬化性粉体塗料組成物において、前記エステル交換反応触媒がカルボン酸アミドとフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される有機スルホン酸塩(X)で構成されることを特徴とする熱硬化性粉体塗料組成物を提供するものである。

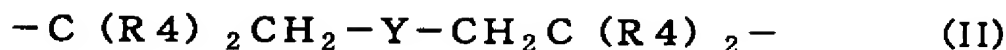
[0021] また本発明は、前記した有機スルホン酸塩(X)が、下記一般式(IV)で示される構造を有するものである、前記の熱硬化性粉体塗料組成物を提供するものである。

[0022] [化1]



[0023] [式中、R1、R2、R3は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。また、R2とR3が相互に結合して、一般式(II)で示される2価の基を形成していてもよい。]

[0024] [化2]



[0025] (式中、R4は水素原子又はメチル基を表し、Yは直接結合、メチレン基、置換メチレン基、酸素原子のいずれかを表す。)

さらに、R1とR2は相互に結合して合計炭素原子数が2～11の置換又は未置換のアルキレン基を形成していてもよい。R5はフッ素原子を有する1価の有機基を表す。]

[0026] さらに本発明は、前記熱硬化性粉体塗料組成物を基材に塗装し、塗装された該熱硬化性粉体塗料組成物を硬化させて得られる硬化物を提供するものである。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、特に低温硬化性に優れ、かつ耐ブロッキング性などの貯蔵安定性に優れた極めて実用性の高い熱硬化性粉体塗料組成物を提供することができる。

[0028] 本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、従来よりも格段に低温での架橋硬化条件を設定することが可能であり、製造工程においてエネルギーコストを大幅に削減することができる。

- [0029] このため本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、従来の熱硬化性粉体塗料組成物では適用できなかった、プラスチック、木材など熱に比較的弱い部材や温度が上がりにくい部材に対しての使用が可能となり、環境調和型の熱硬化性粉体塗料組成物の適用範囲を大幅に広げることができる。
- [0030] また本発明により、産業界において稼働している塗装ラインにおいて、現状使用されている熱硬化型溶剤系塗料から環境調和型の熱硬化性粉体塗料組成物への置き換えが加速されることが期待できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0031] 以下に、本発明の実施の形態について詳述する。

まず、本発明で使用する、カルボン酸エステル基と水酸基とのエステル交換反応により架橋硬化し得る被膜形成成分について説明する。

該被膜形成成分としては、一分子中に2個以上の水酸基及び／又は2個以上のカルボン酸エステル基を有するビニル系重合体、ポリエステル樹脂あるいはポリウレタン樹脂などの重合体を必須成分として用い、その他に低分子化合物を適宜併用して用いることができる。

- [0032] かかる被膜形成成分として使用する前記重合体の数平均分子量は、1000～30000の範囲であることが好ましく、2000～10000なる範囲がより好ましく、さらに2000～5000なる範囲内が特に好ましい。

- [0033] また、前記被膜形成成分のうちの、80重量%以上が前記1000～30000の範囲の数平均分子量を有する重合体であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましい。

- [0034] 被膜形成成分として使用する前記重合体の数平均分子量及び配合比率が前記範囲内であれば、得られる熱硬化性粉体塗料組成物の耐ブロッキング性などの貯蔵安定性を優れたものとすることができ、かつ硬度、耐溶剤性、耐酸性及び耐屈曲性等に優れた被膜を形成することができる。さらに、熱硬化性粉体塗料組成物の硬化性及び作業性も良好となる。

- [0035] また、本発明で使用する被膜形成成分が有する軟化点としては、50～130℃なる範囲が好ましく、より好ましくは90～120℃の範囲である。該軟化点がかかる範囲内

であれば、得られる熱硬化性粉体塗料組成物の貯蔵安定性及び熔融状態における流動性が良好であり、平滑性に優れた被膜を形成することができる。

[0036] 前記形成成分として使用可能なものをより具体的に説明すると、一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有する化合物(A)、一分子中に2個以上の水酸基を有し、カルボン酸エステル基を有さない化合物(B)、一分子中に2個以上のカルボン酸エステル基を有し、水酸基を有さない化合物(C)などを挙げることができる。

[0037] 前記一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有する化合物(A)としては、例えば、1000～30000の範囲の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有する重合体(a-1)、及び1000未満の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有する低分子化合物(a-2)などを使用することができる。

[0038] かかる重合体(a-1)として使用可能な化合物の具体例として、1000～30000の範囲の数平均分子量を有し、それぞれ一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有する、ビニル系重合体、ポリエステル樹脂あるいはポリウレタン樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ビニル系重合体を使用することにより、特に耐酸性により優れた被膜を形成することができる。

[0039] 前記一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有するビニル系重合体としては、それぞれ一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有する、アクリル系重合体、ビニルエステル系重合体、 α -オレフィン系重合体、フルオロオレフィン系重合体、芳香族ビニル系重合体などが挙げられ、特にアクリル系重合体が好ましい。

[0040] かかる一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有するビニル系重合体は、水酸基を有するビニル系単量体及びカルボン酸エステル基を有するビニル系単量体を必須の単量体として使用し、必要によりこれらの単量体と共重合可能な他の水酸基及びカルボン酸エステル基を有さないビニル系単量体とを使用して、公知慣用の各種の方法を適用することによりを製造することができる。

- [0041] すなわち、溶液重合法、溶液分散重合法又は塊状重合法などのような常法に従い、ラジカル重合、イオン重合又は光重合によって、目的とするビニル系重合体を製造することができるが、とりわけ、溶液ラジカル重合法によるのが簡便である。
- [0042] 得られたビニル系重合体は、必要に応じ溶剤を除去し、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を製造する際には固形物の状態で使用する。
- [0043] また、汎用的に利用されている水酸基を有するビニル系単量体の中には、さらにカルボン酸エステル基をも併有するものも多く、単量体として水酸基及びカルボン酸エステル基を併有するビニル系単量体を使用する場合には、これを単独重合させても、目的とする前記一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有するビニル系重合体製造することができる。
- [0044] 前記水酸基を有するビニル系単量体のうち、カルボン酸エステル基を有さないものとしては、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテルなどを使用することができる。
- [0045] また、水酸基及びカルボン酸エステル基を併有するビニル系単量体として使用可能なものとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、エチル- α -ヒドロキシメチルアクリレートなどが挙げられる。さらには、これら各種の水酸基含有ビニル単量体と ϵ -カプロラクトンとを反応させて得られる水酸基を有するビニル系単量体なども使用することができる。
- [0046] また、前記カルボン酸エステル基を有するビニル系単量体として使用可能なものとしては、前記水酸基及びカルボン酸エステル基を併有するビニル系単量体以外に、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどの、炭素数1〜22のアルキル基を有する各種のアルキル(メタ)アクリレート；
- [0047] シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、などの各種の脂環式アルキル(メタ)アクリレート；
- [0048] ベンジル(メタ)アクリレート、フェネチル(メタ)アクリレートなどの各種のアラルキル(メ

- タ)アクリレート;
- [0049] 2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、1-メトキシエチル(メタ)アクリレート、1-エトキシエチル(メタ)アクリレートなどの各種のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート;
- [0050] 2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2-フルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2-ジフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレートなどの各種のハロゲン置換アルキル(メタ)アクリレート;
- [0051] クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどのクロトン酸の各種のアルキルエステル;
- [0052] ジメチルマレート、ジブチルマレート、ジメチルフマレート、ジブチルフマレート、ジメチルイタコネート、ジブチルイタコネートなどの各種の不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステル;
- [0053] 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニルなどの各種のカルボン酸ビニルエステル;
- [0054] 2-カルボキシエチル(メタ)アクリレートなどの各種の不飽和カルボン酸;
- [0055] コハク酸、アジピン酸、セバシン酸などの各種の飽和ジカルボン酸のモノビニルエステル;
- [0056] マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの各種の不飽和ジカルボン酸と、1価アルコールとの各種のハーフエステル;
- [0057] 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有単量体と、無水コハク酸や無水フタル酸などの各種の酸無水物との付加反応物であるカルボキシル基含有単量体や、2-フォスフォルオキシエチル(メタ)アクリレートなどのカルボキシル基以外の酸基を有する各種単量体などを挙げることができる。
- [0058] また重合体(a-1)としてのビニル系重合体を製造する際に使用可能な、前記共重合可能な他の水酸基及びカルボン酸エステル基を有さないビニル系単量体としては、スチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの各種の芳香族ビニル系単量体;
- [0059] (メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどの各種の(メタ)アクリルアミド;(メタ)アクリロニトリル、クロトノニトリルな

どの各種のシアノ基含有ビニル系単量体；

- [0060] フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチエレン、ヘキサフルオロプロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの各種のハロオレフィン；
- [0061] エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテンなどの各種の α -オレフィン；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの各種の不飽和ジカルボン酸や、ビニルスルホン酸などのカルボキシル基以外の酸基を有する各種単量体；
- [0062] エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルなどが挙げられる。
- [0063] 次に、重合体(a-1)として使用可能な、1000〜30000の範囲の数平均分子量を有し、一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有するポリエステル樹脂としては、下記するような多価カルボン酸と多価アルコールを、多価アルコールが有する水酸基が多価カルボン酸が有するカルボキシル基に対して過剰となるような比率で用いて、公知の手法により縮合させて得られるものを使用することができる。
- [0064] この際、使用可能な多価カルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸等の脂肪族二塩基酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサレンジカルボン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂環式ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；また、トリメリット酸やピロメリット酸等の3官能以上のカルボン酸、さらにP-オキシ安息香酸、酒石酸などのヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。
- [0065] また、前記多価アルコールとして使用可能なものとしては、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、2-メチル-1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオ

キサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが挙げられる。

- [0066] 重合体(a-1)としての使用可能な、1000〜30000の範囲の数平均分子量を有し、一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有するポリウレタン樹脂について説明する。当該ポリウレタン樹脂、公知のポリウレタン樹脂の製造方法を適用することにより製造可能である。
- [0067] 例えば、2個以上のカルボン酸エステル基を有するアクリルポリオール又はポリエステルポリオールなどのポリオールとポリイソシアネートとを、ポリイソシアネートが有するイソシアネート基に対してポリオールが有する水酸基が過剰になる条件で反応させることにより当該ポリウレタン樹脂を得ることができる。
- [0068] その際に使用可能なポリイソシアネートとしては、例えばジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートやこれらの水添物、そして、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどのポリイソシアネートなどが挙げられる。
- [0069] また重合体(a-1)が有する水酸基とカルボン酸エステル基の数は、得られる熱硬化性粉体塗料組成物の硬化性と安定性のバランスの点から、重合体(a-1)1000グラム当たり、水酸基とカルボン酸エステル基との合計量が、0.1モル〜8.6モルなる範囲内が好ましく、さらに0.3モル〜8.6モルなる範囲内がより好ましい。
- [0070] 本発明で使用する重合体(a-1)は、一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有するものであるが、前記したような公知の手法により製造される重合体(a-1)には、通常一分子中に1個の水酸基及び／又は1個のカルボン酸エステル基を有する化合物が混在するが、一分子中に水酸基及びカルボン酸エステル基をそれぞれ2個以上有する化合物が主成分である限り、本発明の目的は達せられ問題となることはない。

- [0071] 本発明の熱硬化性粉体塗料組成物には、前述した重合体(a-1)以外に、1000未満の数平均分子量を有し、一分子中に2個以上の水酸基と2個以上のカルボン酸エステル基とを併有する低分子化合物(a-2)も併用することができる。
- [0072] かかる低分子化合物(a-2)として使用可能なものを例示すると、ジヒドロキシマロン酸ジメチル、ジヒドロキシマロン酸ジエチルなどのジヒドロキシアルカンジカルボン酸ジエステル;ジヒドロキシフマル酸ジメチル、ジヒドロキシフマル酸ジエチルなどのジヒドロキシアルケンジカルボン酸ジエステル;2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸ジメチル、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸ジエチル、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジ酢酸ジメチル、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジ酢酸ジエチルなどのジヒドロキシ芳香族ジカルボン酸ジエステルなどが挙げられる。
- [0073] これらは、ジヒドロキシアルカンジカルボン酸、ジヒドロキシアルケンジカルボン酸、ジヒドロキシ芳香族ジカルボン酸など、各種のジヒドロキシジカルボン酸とアルコールとのジエステルである。
- [0074] またこれらに加えて、これらジヒドロキシジカルボン酸と、各種の置換アルコールとのジエステルを使用することもできる。
- [0075] かかる置換アルコールとしては、2-メトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、3-メトキシプロパノールなどの各種のアルコキシ基置換アルコール;2-クロロエタノール、2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、などの各種のハロゲン置換アルコール;グリコール酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、ヒドロキシプロピオン酸メチルエステル、リンゴ酸ジメチルエステルなどの各種のカルボン酸エステル置換アルコールなどが挙げられ、得られる熱硬化性粉体塗料組成物の貯蔵安定性(耐ブロッキング性)を損なわない範囲で使用できる。
- [0076] 次に、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を構成する被膜形成成分として使用可能な、一分子中に2個以上の水酸基を有し、カルボン酸エステル基を有さない化合物(B)について説明する。当該化合物(B)としては、例えば、1000〜30000の範囲の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上の水酸基を有し、カルボン酸エステル基を有さない重合体(b-1)、及び1000未満の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上の水酸基を有し、カルボン酸エステル基を有さない低分子化合物(b

ー2)などを使用することができる。

[0077] 該化合物(B)として使用することができる前記重合体(b-1)としては、それぞれ1000〜30000の範囲の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上の水酸基を有し、カルボン酸エステル基を有さない、ビニル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂などが挙げられる。

[0078] かかる重合体(b-1)として使用可能なビニル系重合体は、水酸基を有し、カルボン酸エステル基を有さないビニル系単量体を単独重合させたり、あるいは、該単量体を、これと共重合可能な他の水酸基及びカルボン酸エステル基を有さないビニル系単量体と共重合させることによって得られる。

[0079] この際に使用することができる水酸基を有し、カルボン酸エステル基を有さないビニル系単量体としては、シクロヘキシルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテルなどが挙げられる。

[0080] これらと、共重合可能な他の水酸基及びカルボン酸エステル基を有さないビニル系単量体としては、前記重合体(a-1)としてのビニル系重合体を製造する際に使用可能なものとして例示した、他の水酸基及びカルボン酸エステル基を有さないビニル系単量体を使用することができる。

[0081] これらのビニル系単量体とを用いて、前記化合物(B)として使用可能なビニル系重合体を製造するには、前記重合体(a-1)としてのビニル系重合体を製造する際と同様、公知慣用の重合法を適用することができ、溶液ラジカル重合法によるのが、最も簡便である。

[0082] また得られたビニル系重合体は、必要に応じ溶剤を除去し、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を製造する際には固形物の状態で使用する。

[0083] また前記した化合物(B)として使用可能な、ポリウレタン樹脂やポリエーテル樹脂などのビニル系重合体以外の重合体(b-1)は、溶液反応法、固層反応法など公知慣用の方法で製造することができるが、溶剤を用いた場合には溶剤を除去するなどして、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を製造する際には、得られた重合体は固形物の状態で使用する。

- [0084] 前記した重合体(b-1)として使用可能な、1000〜30000の範囲の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上の水酸基を有し、カルボン酸エステル基を有さないポリウレタン樹脂は、公知の各種の方法により製造することができる。例えば、ポリイソシアネートと1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物とを、前記化合物が有する水酸基が前記ポリイソシアネートが有するイソシアネート基に対して過剰となるような比率で反応させて得られるものを使用することができる。
- [0085] その際に使用可能なポリイソシアネートとしては、前記した重合体(a-1)としてのポリウレタン樹脂を得る際に使用可能なものとして例示したポリイソシアネートが挙げられる。
- [0086] また、前記ポリウレタン樹脂を製造する際に使用可能な1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物としては、前記した重合体(a-1)としてのポリエステル樹脂を得るに使用可能なものとして例示した多価アルコールの他、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの1分子中に少なくとも2個の水酸基を有しカルボン酸エステル基を有さない重合体などが挙げられる。
- [0087] また、前記した重合体(b-1)として使用可能なポリエーテル樹脂としては、1000〜30000の範囲の数平均分子量を有するポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどが挙げられる。
- [0088] 以上説明したような1000〜30000の範囲の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上の水酸基を有し、カルボン酸エステル基を有さない重合体(b-1)が有する水酸基の量としては、水酸基価が10〜400となる範囲であることが好ましく、20〜300なる範囲内がより好ましい。
- [0089] 本発明の熱硬化性粉体塗料組成物には、前述した重合体(b-1)以外に、1000未満の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上の水酸基を有し、カルボン酸エステル基を有さない低分子化合物(b-2)も併用することができる。
- [0090] かかる低分子化合物(b-2)としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ドデカンジオールなどの各種アルカンジオール；シクロヘキサジオール、メチルヘキサジオールなどの各種シクロアルカンジオール；トリメチロールプロパンに代表される各種トリオール；これらジオールやトリオール

のラクトン付加体などが挙げられ、得られる熱硬化性粉体塗料組成物の貯蔵安定性（耐ブロッキング性）を損なわない範囲で使用できる。

- [0091] 次に、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を構成する被膜形成成分として使用可能な、一分子中に2個以上のカルボン酸エステル基を有し、水酸基を有さない化合物(C)について説明する。当該化合物(C)としては、例えば、1000～30000の範囲の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上のカルボン酸エステル基を有し、水酸基を有さない重合体(c-1)、及び1000未満の数平均分子量を有し、かつ水酸基を有さない多価カルボン酸エステル化合物(c-2)を使用することができる。
- [0092] 前記重合体(c-1)としては、1000～30000の範囲の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上のカルボン酸エステル基を有し、水酸基を有さないビニル系重合体、ポリエステル樹脂などを使用することができる。
- [0093] これらのうち、前記ビニル系重合体は、カルボン酸エステル基を有し、水酸基を有さないビニル系単量体を単独重合させたり、あるいは該単量体を、これと共重合可能な他の水酸基及びカルボン酸エステル基を有さないビニル系単量体と共重合させることによって得られる。
- [0094] その際、カルボン酸エステル基を有し、水酸基を有さないビニル系単量体としては、重合体(a-1)としてのビニル系重合体を製造する際に使用可能なものとして既に例示した、前記水酸基及びカルボン酸エステル基を併有するビニル系単量体以外のカルボン酸エステル基を有するビニル系単量体を使用することができる。
- [0095] またそれらの各種のビニル系単量体と、共重合可能な他の水酸基及びカルボン酸エステル基を有さないビニル系単量体としては、前記重合体(a-1)としてのビニル系重合体を製造する際に使用可能なものとして例示した他の水酸基及びカルボン酸エステル基を有さないビニル系単量体を使用することができる。
- [0096] これらのビニル系単量体とを用いて、前記化合物(C)として使用可能なビニル系重合体を製造するには、前記重合体(a-1)としてのビニル系重合体を製造する際と同様、公知慣用の重合法を適用することができ、溶液ラジカル重合法によるのが、最も簡便である。
- [0097] また得られたビニル系重合体は、必要に応じ溶剤を除去し、本発明の熱硬化性粉

体塗料組成物を製造する際には固形物の状態で使用する。

- [0098] 前記した重合体(c-1)として使用可能な、1000〜30000の範囲の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上のカルボン酸エステル基を有し、水酸基を有さないポリエステル樹脂としては、多価カルボン酸と多価アルコールを、得られるポリエステル樹脂に水酸基が残存しないように、多価カルボン酸が有するカルボキシル基が多価アルコールが有する水酸基に対して過剰となるような比率で用いて、公知の手法により縮合させて得られるものを使用することができる。
- [0099] この際、前記多価カルボン酸あるいは多価アルコールとしては、前記重合体(a-1)としてのポリエステル樹脂を製造する際に使用可能なものとして既に例示した、それぞれ多価カルボン酸、多価アルコールを使用することができる。
- [0100] かかる1000〜30000の範囲の数平均分子量を有し、かつ一分子中に2個以上のカルボン酸エステル基を有し、水酸基を有さない重合体(c-1)のカルボン酸エステル基の含有量としては、重合体1,000グラム当たり、0.2〜12.0モルなる範囲内が好ましく、さらに0.4〜10モルがより好ましい。
- [0101] 本発明の熱硬化性粉体塗料組成物には、前述した重合体(c-1)以外に、1000未満の数平均分子量を有し、かつ水酸基を有さない多価カルボン酸エステル化合物(c-2)も併用することができる。
- [0102] かかる多価カルボン酸エステル化合物(c-2)としては、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、セバシン酸ジメチルなどの各種のアルカンジカルボン酸アルキルエステル；プロパントリカルボン酸トリメチル、ブタンテトラカルボン酸テトラメチルなどの各種のポリカルボン酸アルキルエステル；マレイン酸ジメチル、フタル酸ジメチルなどの各種のアルケンジカルボン酸アルキルエステル；フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジブチルなどの各種のアリールジカルボン酸アルキルエステル；トリメリット酸トリメチルエステル、ピロメリット酸テトラメチルエステルなどの各種のアリールポリカルボン酸アルキルエステルが挙げられる。
- [0103] これらは、各種の多価カルボン酸とアルコールとから得られるアルキルエステルで

あるが、これらに加えて、これら各種の多価カルボン酸と置換アルカノールとのエステルをも使用することができる。

[0104] この際使用可能な置換アルカノールとしては、2-メトキシエタノール、2-メキシプロパノール、3-メキシプロパノールなどの各種のアルコキシ基置換アルカノール；2-クロロエタノール、2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、などの各種のハロゲン置換アルカノール；グリコール酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、ヒドロキシプロピオン酸メチルエステル、リンゴ酸ジメチルエステルなどの各種のカルボン酸エステル置換アルカノールなどが挙げられ、得られる熱硬化性粉体塗料組成物の貯蔵安定性(耐ブロッキング性)を損なわない範囲で使用できる。

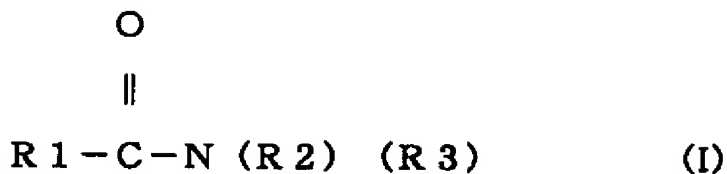
[0105] 次に、本発明を構成するエステル交換反応触媒について説明する。

本発明では当該エステル交換反応触媒として、カルボン酸アミドとフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される有機スルホン酸塩(X)を使用し、必要により他の公知の触媒を併用することもできる。かかる有機スルホン酸塩(X)は、既に説明してきた本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を構成する被膜形成成分が有する水酸基とカルボン酸エステル基との間のエステル交換反応を促進する機能を有する。

[0106] 有機スルホン酸塩(X)は、カルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸との反応物であって、前記カルボン酸アミド化合物が有するカルボン酸アミド基と前記フッ素原子を有する有機スルホン酸が有するスルホン酸基が、モル比1:1で結合した構造を1分子中に少なくとも1個有する化合物である。

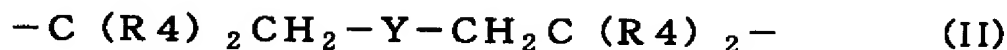
[0107] かかる有機スルホン酸塩(X)を製造する際に使用することができるカルボン酸アミド化合物としては、1分子中に少なくとも1個のカルボン酸アミド基を有する公知の化合物を使用することができる。その代表的なものとして、下記一般式(I)で示される化合物、あるいは1分子中に2個以上のN-アルカノイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル基を有する化合物が挙げられる。

[0108] [化3]



[0109] [式中、R1、R2、R3は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。また、R2とR3が相互に結合して、一般式(II)で示される2価の基であってもよい。

[0110] [化4]



[0111] (式中、R4は水素原子又はメチル基を表し、Yは直接結合、メチレン基、置換メチレン基、酸素原子のいずれかを表す。)

さらに、R1とR2は相互に結合して合計炭素原子数が2～11の置換又は未置換のアルキレン基を形成していてもよい。]

[0112] 一般式(I)で示されるカルボン酸アミド化合物を構成するR1、R2、R3に関し、1価の有機基の具体例としては、炭素原子数が1～20の置換又は未置換のアルキル基、置換又は未置換のシクロアルキル基、置換又は未置換のシクロアルケニル基、置換又は未置換のアラルキル基、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアルケニル基、アルカジエニル基、酸素原子又は硫黄原子が環の一部分を構成している複素環残基などが挙げられる。

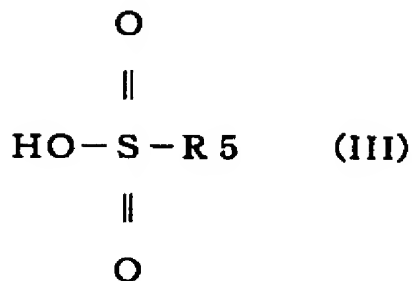
[0113] これらの有機基が置換基を有する場合の該置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子やシアノ基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボン酸アミド基、アリーロキシカルボニル基などの各種の原子団が挙げられる。

- [0114] 次に、一般式(II)で示される2価の基の具体例としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、3-オキサ-1, 5-ペンチレン基、1, 1, 4, 4-テトラメチルテトラメチレン基、1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタメチレン基、3-ヒドロキシ-1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタメチレン基、3-メトキシ-1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタメチレン基、3-アセトキシ-1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタメチレン基、3-プロピオニルオキシ-1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタメチレン基、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3-オキサ-1, 5-ペンチレン基などを挙げるができる。
- [0115] 次に、一般式(I)においてR1とR2が相互に結合しており、合計炭素原子数が2〜11の置換又は未置換のアルキレン基を形成しているものについて説明する。
- [0116] かかる合計炭素原子数が2〜11の未置換のアルキレン基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、(1-メチル)トリメチレン基、(2-メチル)トリメチレン基、テトラメチレン基、(1-メチル)トリメチレン基、(2-メチル)テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ウンデカメチレン基などを挙げるができる。
- [0117] 合計炭素原子数が2〜11の置換アルキレン基の具体例としては、クロロエチレン基、ヒドロキシエチレン基、カルボキシエチレン基、メトキシカルボニルエチレン基などの置換エチレン基；
- [0118] 2-カルボキシプロピレン基、2-メトキシカルボニルプロピレン基、1-クロロプロピレン基、1-ヒドロキシプロピレン基、1-メトキシカルボニルプロピレン基などの置換プロピレン基；
- [0119] (1-クロロ)トリメチレン基、(1-シアノ)トリメチレン基、(2-ヒドロキシ)トリメチレン基、(1-カルボキシ)トリメチレン、(1-メトキシ)トリメチレン基、(1-メトキシカルボニル)トリメチレン基等の置換トリメチレン基；
- [0120] (1-クロロ)テトラメチレン基、(2-クロロ)テトラメチレン基、(1-シアノ)テトラメチレン基、(2-ヒドロキシ)テトラメチレン基、(1-カルボキシ)テトラメチレン、(1-メトキシ)テトラメチレン基、(1-メトキシカルボニル)テトラメチレン基、(2-メトキシカルボニル)テトラメチレン基等の置換テトラメチレン基；
- [0121] (1-クロロ)ペンタメチレン基、(2-シアノ)ペンタメチレン基、(1-メトキシ)ペンタメチレン基、(1-メトキシカルボニル)ペンタメチレン基等の置換ペンタメチレン基；

- [0122] (1-クロロ)ウンデカメチレン基、(2-シアノ)ウンデカメチレン基、(1-ヒドロキシ)ウンデカメチレン基、(1-カルボキシ)ウンデカメチレン、(2-カルボキシ)ウンデカメチレン基、(1-メトキシ)ウンデカメチレン基、(1-メトキシカルボニル)ウンデカメチレン基、(2-メトキシカルボニル)ウンデカメチレン基等の置換ウンデカメチレン基を挙げることができる。
- [0123] そして、以上に掲げたR1とR2が相互に結合して形成される合計炭素原子数が2-11の置換又は未置換のアルキレン基の中では、各種の置換又は未置換のトリメチレン基、各種の置換又は未置換のペンタメチレンが好ましく、さらにトリメチレン基、ペンタメチレン基がより好ましい。有機スルホン酸塩(X)を形成するカルボン酸アミド化合物としては、有機スルホン酸塩(X)の硬化触媒としての作用が特に優れることから、N-メチル-2-ピロリドンが特に好ましい。
- [0124] 次に有機スルホン酸塩(X)を形成するカルボン酸アミド化合物として使用可能な、前記した一分子中に2個以上のN-アルカノイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル基を有する化合物について説明する。かかる化合物に含有されるアルカノイル基の代表的なものとしては、アセチル基、プロパノイル基、イソブタノイル基、2-エチルヘキサノイル基が挙げられる。
- [0125] かかるアルカノイル基を有するN-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル基を有する化合物の具体例としては、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート、ビス(1-アセチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、ビス(1-プロパノイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート、ビス(1-イソブタノイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート等が挙げられる。
- [0126] 次に、有機スルホン酸塩(X)の製造する際に使用することができるフッ素原子を有する有機スルホン酸について説明する。
- [0127] 前記フッ素原子を有する有機スルホン酸とは、フッ素原子を置換基として有する有機基に結合したスルホン酸基を有する化合物を指称するものである。かかる有機スルホン酸としては、1価の酸及び2価以上の酸の何れも使用できるが、得られる有機スルホン酸塩(X)の溶解性の点から下記的一般式(III)で示される1価の酸であ

ることが特に好ましい。

[0128] [化5]

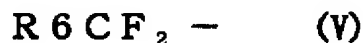


[0129] (式中、R5はフッ素原子を有する1価の有機基を表す。)

[0130] 前記した一般式(III)で示される1価の酸に含有される、フッ素原子を有する1価の有機基であるR5の具体例としては、それぞれフッ素原子を有する、炭素原子数が1〜20のアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルカジエニル基、酸素原子又は硫黄原子が環の一部分を構成している複素環残基等が挙げられる。これらの有機基に含有される水素原子は、その一部分又は全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0131] かかるR5として特に好ましいものは、有機スルホン酸塩(X)の触媒活性の点から、下記式(V)で示される α 位に2個のフッ素原子を有する有機基である。

[0132] [化6]



[0133] (式中、R6は水素原子、フッ素原子、又は炭素原子数が1〜5の置換もしくは未置換の炭化水素基を表す。)

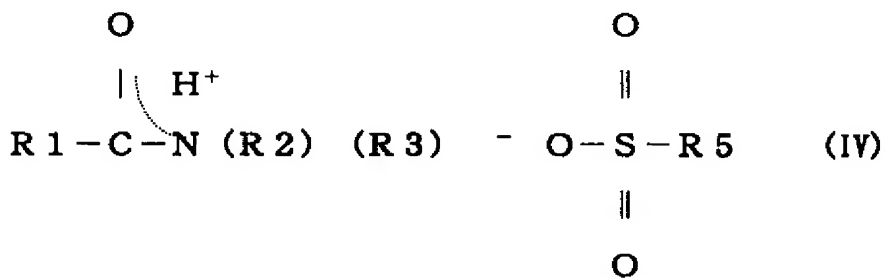
[0134] かかる一般式(V)に含有されるR6として、炭素原子数が1〜5の置換もしくは未置換の炭化水素基の具体例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基等

が挙げられる。そして、R6が置換基を有する炭化水素基である場合、該置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0135] これらの中で、有機スルホン酸塩(X)の硬化触媒としての作用が特に優れることから、1位にフッ素原子を有するアルカンスルホン酸が好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸が特に好ましい。

[0136] 本発明で使用する有機スルホン酸塩(X)は、前記した一般式(I)で示されるカルボン酸アミド化合物と一般式(III)で示されるフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される、下記の一般式(IV)で示される構造を有するものが好ましい。なかでもN-メチル-2-ピロリドン・トリフルオロメタンスルホン酸塩は、有機スルホン酸塩(X)の硬化触媒としての作用が特に優れることから、最も好ましい。

[0137] [化7]



[0138] カルボン酸アミド化合物が1個のカルボン酸アミド基を有する場合には、得られる有機スルホン酸塩(X)には、一分子中に1個の上記した一般式(IV)に含有される塩構造が含有される。そして、カルボン酸アミド化合物が2個以上のカルボン酸アミド基を有する場合には、カルボン酸アミド化合物と有機スルホン酸の使用比率に応じて、得られる有機スルホン酸塩(X)には、一分子中に1個又は2個以上の上記した一般式(IV)に含有される塩構造が含有される。

[0139] 次に本発明で使用する有機スルホン酸塩(X)の製造方法について説明する。

有機スルホン酸塩(X)は、前記したカルボン酸アミド化合物とフッ素原子を有する有機スルホン酸を反応させることにより製造することができる。

- [0140] この際の各原料の使用比率は、カルボン酸アミド化合物が有するカルボン酸アミド基とフッ素原子を有する有機スルホン酸が有するスルホン酸基とのモル比率が、10:1〜1:10の範囲が好ましく、5:1〜1:5の範囲がより好ましく、さらに1.5:1〜1:1.5の範囲が特に好ましい。
- [0141] この反応は発熱を伴うので、冷却下で行うことが好ましく、その反応温度としては、概ね、0〜50℃程度が好ましく、0℃〜室温が更に好ましい。
- [0142] カルボン酸アミドあるいは有機スルホン酸が、固体状、粉末状、結晶状の場合には、溶剤を用いて反応を行うことができる。その際に用いる溶剤としては、有機スルホン酸と反応しない溶剤が好適である。
- [0143] 反応させる方法としては、カルボン酸アミドに有機スルホン酸を添加してもよく、あるいは有機スルホン酸にカルボン酸アミドを添加しても構わない。また、溶剤中に両成分を添加し反応させることもできる。
- [0144] 当該の反応は一種の中和反応であることから、反応時間としては、概ね10分から数時間程度でよい。
- [0145] 反応が終了した後は、一般的に用いられる単離方法により、生成した有機スルホン酸塩(X)を単離すればよい。すなわち、有機スルホン酸塩(X)が溶剤に不溶で析出している場合には、これを濾別すればよく、溶剤に溶解している場合には脱溶剤法又は沈殿法によって目的とする有機スルホン酸塩(X)を得ることができる。また必要に応じて、溶剤洗浄法や再結晶法、再沈殿法など各種の方法によって目的の塩を精製することもできる。
- [0146] 以下に、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を構成する各被膜形成成分及び有機スルホン酸塩(X)の、具体的な配合比率について説明する。
- まず、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物が、化合物(A)及び有機スルホン酸塩(X)の二成分を含有してなる場合は、化合物(A)及び有機スルホン酸塩(X)の配合比率は、化合物(A)100グラムに対して、有機スルホン酸塩(X)が0.3〜60ミリモルなる範囲が好ましく、より好ましくは、0.35〜50ミリモルなる範囲である。
- [0147] 次に、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物が、化合物(B)、化合物(C)及び有機スルホン酸塩(X)なる三成分を含有してなる場合について説明する。

- [0148] この場合、化合物(B)及び化合物(C)の配合比率に関し、化合物(B)が有する水酸基の当量と、化合物(C)が有するカルボン酸エステル基との当量の比率が、前者と後者との当量比で1:0.1～1:10なる範囲が好ましく、より好ましくは1:0.2～1:5なる範囲である。また、有機スルホン酸塩(X)は化合物(B)及び化合物(C)なる両成分の合計量100グラムに対して、0.3～60ミリモルなる範囲が好ましく、より好ましくは0.35～50ミリモルなる範囲である。
- [0149] 得られる熱硬化性粉体塗料組成物の貯蔵安定性の観点から、化合物(B)と化合物(C)のうち、少なくともいずれか一方は1000～30000の範囲の数平均分子量を有する重合体が主成分となるようにすることが好ましい。
- [0150] 次に、熱硬化性粉体塗料組成物が、化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)及び有機スルホン酸塩(X)なる四成分を含有してなる場合について説明する。この場合、化合物(B)及び化合物(C)の配合比率に関し、化合物(B)が有する水酸基の当量と、化合物(C)が有するカルボン酸エステル基との当量の比率が、前者と後者との当量比で1:0.1～1:10なる範囲が好ましく、より好ましくは1:0.2～1:5なる範囲である。
- [0151] また、化合物(A)の配合量は特に制限されるものではなく、上記の化合物(B)、化合物(C)に加えて任意の割合で配合することができる。有機スルホン酸塩(X)成分は、これらの化合物(A)、化合物(B)、及び化合物(C)なる三成分の合計量100グラムに対して、0.3～60ミリモルなる範囲が好ましく、より好ましくは0.35～50ミリモルなる範囲である。
- [0152] 次に、各成分を用いて本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を製造する方法について説明する。本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を製造するには、公知慣用の種々の方法を適用することができる。
- [0153] 例えば、前述した化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)及び有機スルホン酸塩(X)から目的とする熱硬化性粉体塗料組成物を得るために適宜原料を選定し、さらに必要に応じてレベリング剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン型光安定剤などの光安定剤、酸化防止剤、顔料、顔料分散剤などの公知慣用の各種原料を用いて、これらの原料を混合し、熔融混練したのちに、さらに微粉砕するという機械的粉砕方式によ

り熱硬化性粉体塗料組成物を製造することができる。

- [0154] また、前記した各種原料を含む溶液を作成し、該溶液を噴霧乾燥するという噴霧乾燥法によっても、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物を製造することができる。
- [0155] 本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、そのままクリアー熱硬化性粉体塗料組成物として使用することもできるし、顔料を配合して着色した熱硬化性粉体塗料組成物として使用することもできる。
- [0156] また、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、本発明の特徴や効果を損なわない範囲内で、公知慣用の種々の硬化剤を含ませた形で使用することも可能である。
- [0157] その際、硬化剤としては、水酸基と反応性を有するものを使用することができ、例えばトリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、又はイソホロンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネートなどの種々のポリイソシアネート；
- [0158] 前記ポリイソシアネートから誘導される、種々のイソシアネート基を有するプレポリマーやブロックイソシアネート基を有するプレポリマー；
- [0159] メラミン樹脂や尿素樹脂などの種々のアミノ樹脂、シリコン樹脂やエポキシ樹脂などが挙げられる。
- [0160] 本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、公知慣用の方法によって被塗物基材上に塗装したのち、架橋硬化させて硬化塗膜（被膜）を被塗物基材上に形成することにより、目的とする熱硬化性粉体塗料組成物の硬化物を提供することができる。
- [0161] 前記被塗物基材としては、鉄、アルミニウム、ステンレス・スチール、トタン板、ブリキ板等の各種の金属素材又は金属製品、それらに化成処理、リン酸亜鉛処理、クロメート処理などの表面処理が施されたものや、電着塗装が施されたもの、瓦、ガラス、各種の無機質建材、耐熱性を有するプラスチック、木材などが挙げられる。
- [0162] より具体的には、自動車車体又は自動車（用）部品、二輪車又は二輪車（用）部品、門扉又はフェンス等の各種の建材、アルミサッシ等の各種の建築内外装用資材、アルミホイールなどの鉄又は非鉄金属からなる部材、プラスチック製品、木工諸製品などが挙げられる。

実施例

[0163] 次に、本発明を、参考例、実施例及び比較例により説明する。

各試料の水酸基価、酸価、軟化点、数平均分子量は以下の方法により求めた。

〔水酸基価〕；無水酢酸とピリジンとの混合溶液に試料を溶解して、100℃で一時間加熱環流し、水酸基をアセチル化し、次いでイオン交換水を加えてさらに加熱環流した後、冷却し、水酸化カリウムのトルエン／メタノール溶液で逆滴定して求めた。

[0164] 〔酸価〕；シクロヘキサノンに試料を溶解して、0.1規定の水酸化カリウムメタノール溶液で滴定して求めた。

[0165] 〔軟化点〕；環球式自動軟化点試験機(明峰社製作所(株)製)を用い、グリセリンの加熱浴で3℃／分の昇温速度で昇温し、試料が軟化し始め、球が落下した時の温度を測定した(単位:℃)。

[0166] 〔数平均分子量〕；東ソー(株)製のカラムTSKgelG5000HXL、G4000HXL、G3000HXL、G2000HXLを直列につないで装着した液体クロマトグラフィーにより、テトラヒドロフランを溶離液として測定した。

[0167] 参考例 1 〔水酸基及びカルボン酸エステル基併有ビニル系重合体(A-1)の調製例〕

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、キシレンの100重量部を仕込み、窒素雰囲気下で135℃まで昇温した。

次いで、同温度で、スチレン30重量部、メチルメタクリレート27重量部、ブチルアクリレート18重量部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート35重量部と、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(以下、TBOという。)3重量部とからなる混合物を、6時間に亘って滴下した。

[0168] 滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた重合体溶液を、約20Torrの減圧下に保持し、キシレンを除去することによって、数平均分子量2500、軟化点111℃、水酸基価148のビニル系重合体(A-1)を得た。

[0169] 参考例 2 〔水酸基及びカルボン酸エステル基併有ビニル系重合体(A-2)の調製例〕

参考例1と同様の反応容器に、キシレンの100重量部を仕込み、窒素雰囲気下で1

35℃まで昇温した。

次いで、同温度で、スチレン30重量部、メチルメタクリレート28重量部、ブチルアクリレート17重量部、「プラクセルFM-1」(商品名、ダイセル化学工業株式会社製、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの ϵ カプロラクタム付加物)25重量部と、TBO2.4重量部とからなる混合物を、6時間に亘って滴下した。

[0170] 滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた重合体溶液を、約20Torrの減圧下に保持し、キシレンを除去することによって、数平均分子量2000、軟化点96℃、水酸基価57のビニル系重合体(A-2)を得た。

[0171] 参考例 3 [水酸基及びカルボン酸エステル基併有ビニル系重合体(A-3)の調製例]

参考例1と同様の反応容器に、キシレンの100重量部を仕込み、窒素雰囲気下で135℃まで昇温した。

次いで、同温度で、スチレン46重量部、ジブチルフマレート26重量部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート28重量部と、TBO4重量部とからなる混合物を、6時間に亘って滴下した。

[0172] 滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた重合体溶液を、約20Torrの減圧下に保持し、キシレンを除去することによって、数平均分子量2300、軟化点108℃、水酸基価107のビニル系重合体(A-3)を得た。

[0173] 参考例 4 [水酸基及びカルボン酸エステル基併有ビニル系重合体(A-4)の調製例]

参考例1と同様の反応容器に、キシレンの100重量部とノルマルブタノールの50重量部を仕込み、窒素雰囲気下で114℃まで昇温した。

次いで、同温度で、スチレン20重量部、メタクリル酸メチル20重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60重量部と、TBO7重量部とからなる混合物を、6時間に亘って滴下した。

[0174] 滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さら

に、得られた重合体溶液に100重量部のトルエンを加えた後、減圧蒸留を行い、そして、約20Torrの減圧下に保持し、溶剤を除去することによって、数平均分子量2000、軟化点120℃、水酸基価259のビニル系重合体(A-4)を得た。

[0175] 参考例 5 [水酸基及びカルボン酸エステル基併有ポリエステル樹脂(A-5)の調製例]

攪拌機、温度計、精留塔及び窒素ガス導入口を備えた反応容器にネオペンチルグリコール160重量部、エチレングリコール210重量部、トリメチロールプロパン60重量部、テレフタル酸450重量部、イソフタル酸300重量部及びジブチル錫オキサイド0.5重量部を仕込んで、窒素雰囲気中で攪拌を行いながら、240℃まで5時間を要して昇温した。240℃で脱水縮合反応を続行せしめて、数平均分子量1900、酸価5mg KOH/g、水酸基価102mgKOH/g、軟化点115℃のポリエステル樹脂(A-5)を得た。

[0176] 参考例 6[一分子中に2個以上の水酸基を有するビニル系重合体(B-1)の調製例]

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、キシレンの100重量部を仕込み、窒素雰囲気下で135℃まで昇温した。

次いで、同温度で、シクロヘキシルビニルエーテル90重量部、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル10重量部、TBO6重量部とからなる混合物を、6時間に亘って滴下した。

[0177] 滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた重合体溶液を、約20Torrの減圧下に保持し、キシレンを除去することによって、数平均分子量2000、軟化点102℃、水酸基価55のビニル系重合体(B-1)を得た。

[0178] 参考例 7[一分子中に2個以上のカルボン酸エステル基を有するビニル系重合体(C-1)の調製例]

参考例1と同様の反応容器に、キシレンの100重量部を仕込み、窒素雰囲気下で、135℃まで昇温した。

次いで、同温度で、スチレン70重量部、エチルアクリレート30重量部と、TBO4重

量部とからなる混合物を、6時間に亘って滴下した。

[0179] 滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた重合体溶液を、約20Torrの減圧下に保持し、キシレンを除去することによって、数平均分子量2000、軟化点101℃、水酸基価0のビニル系重合体(C-1)を得た。

[0180] 参考例 8[一分子中に2個以上のカルボン酸エステル基を有するビニル系重合体(C-2)の調製例]

参考例1と同様の反応容器に、キシレンの100重量部を仕込み、窒素雰囲気下で135℃まで昇温した。

次いで、同温度で、メチルメタクリレート75重量部、ノルマルブチルメタクリレート15重量部、2-エチルヘキシルアクリレート10重量部と、TBO4重量部とからなる混合物を、6時間に亘って滴下した。

[0181] 滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた重合体溶液を、約20Torrの減圧下に保持し、キシレンを除去することによって、数平均分子量2000、軟化点106℃、水酸基価0のビニル系重合体(C-2)を得た。

[0182] 参考例 9 [エポキシ基含有ビニル系重合体(D-1)の調製例]

参考例1と同様の反応容器に、キシレンの100重量部を仕込み、窒素雰囲気下で135℃まで昇温した。

次いで、同温度で、スチレン25重量部、メチルメタクリレート20重量部、ブチルメタクリレート25重量部、グリシジルメタクリレート30重量部と、TBO4重量部とからなる混合物を、6時間に亘って滴下した。

[0183] 滴下終了後も、同温度に、15時間のあいだ保持して、反応を完結せしめた後、さらに、得られた重合体溶液を、約20Torrの減圧下に保持し、キシレンを除去することによって、数平均分子量2200、軟化点110℃、エポキシ当量535のビニル系重合体(D-1)を得た。

[0184] 参考例 10 [N-メチル-2-ピロリドン・トリフルオロメタンスルホン酸塩(X-1)の調製例]

攪拌機、滴下漏斗及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、N-メチル-2-ピロリドンの9.91重量部、トルエンの100重量部を仕込んだ。この混合物を、窒素雰囲気下、攪拌しながら約5℃に冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸の15.0重量部を1時間に亘って滴下した。

[0185] 滴下終了後、さらに5時間のあいだ反応を継続した。反応後、トルエンを減圧下で留去し、このものをn-ヘプタンで洗浄、濾別した後、減圧にて乾燥させて23.5重量部の白色粉末状の塩(X-1)を得た。収率=97%。

[0186] 参考例 11 N,N-ジメチルアセトアミド・トリフルオロメタンスルホン酸塩(X-2)の調整例

攪拌機、滴下漏斗及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、N,N-ジメチルアセトアミドの8.7gとトルエンの100mlを仕込んだ。この混合物を、窒素雰囲気下、攪拌しながら約5℃に冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸の15.0重量部を1時間に亘って滴下した。

[0187] 滴下終了後、さらに2時間のあいだ反応を継続した。反応後、トルエンを減圧下で留去して、固体状の塩(X-2)が定量的に得られた。

[0188] 参考例 12 N,N'-ジアセチルビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4イル)セバケート・トリフルオロメタンスルホン酸塩(X-3)の調製例

攪拌機、滴下漏斗及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、N,N'-ジアセチルビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4イル)セバケートの5.64gとトルエンの100mgを仕込んだ。この混合物を、窒素雰囲気下、攪拌しながら約5℃に冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸の3.0gを10分に亘って滴下した。

[0189] 滴下終了後、さらに1時間のあいだ反応を継続した。反応後、トルエンを減圧下で留去して、8.6gの油状の塩(X-3)が得られた。収率は99%であった。

[0190] 実施例1〜10及び比較例1〜5
(熱硬化性粉体塗料組成物の調製)

それぞれ、表1、表2及び表3に示す割合で、各参考例で得られた原料を配合した混合物を、「APVニーダー・MP-2015型」(ツバコー横浜販売(株)製2軸押し出し混練機)を使用して、90〜100℃で溶融混練せしめたのちに、微粉碎し、さらに20

0メッシュの金網で分級せしめることによって、 $30\sim 40\mu\text{m}$ の平均粒径を有する、熱硬化性粉体塗料組成物(P-1)～(P-8)、(p-1)～(p-6)を調製した。

[0191] [表1]

		実施例				
項目		1	2	3	4	5
熱硬化性粉体塗料組成物の呼称		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
(A)	A-1	100				70
	A-2		100		70	
	A-3			80		
	A-4			20		
	A-5				30	
(X)	X-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(B)	B-1					15
(C)	C-1					15
ベンゾイン (重量部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
POWDERMATE 570 FL 2)(重量部)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

[0192] [表2]

		実施例		
項目		6	7	8
熱硬化性粉体塗料組成物の呼称		P-6	P-7	P-8
(A)	A-1		100	100
(X)	X-1	0.5		
	X-2		0.5	
	X-3			0.5
(B)	B-1	30		
(C)	C-2	70		
ベンゾイン (重量部)		0.5	0.5	0.5
POWDERMATE 570 FL 2) (重量部)		0.8	0.8	0.8

[0193] [表3]

		比較例					
項目		1	2	3	4	5	6
熱硬化性粉体塗料組成物の呼称		p-1	p-2	p-3	p-4	p-5	p-6
化合物	A-1	100				100	70
	B-1		30		30		
	C-2		70				
	D-1			83	70		
硬化触媒	TIPT				1.0	1.0	
	p-TSA				1.0	1.0	
DDA 1) (重量部)				17			
スーパーベッカミン L-164 3) (重量部)							30
ベンゾイン (重量部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
POWDERMATE 570 FL 2) (重量部)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

[0194] 1) DDA; 1, 12-ドデカン二酸 (宇部興産株式会社製)

2) POWDERMATE 570 FL; 表面調整剤 (商品名、トロイケミカルコーポレーション製)

3) スーパーベッカミン L-164; ブチルエーテル化メラミン樹脂。不揮発分 97% 以上。
(商品名、大日本インキ化学工業株式会社製)

「TIPT」; テトライソプロピルチタネート

「p-TSA」; パラトルエンスルホン酸

[0195] 次いで、得られた熱硬化性粉体塗料組成物 (P-1) ~ (P-8)、(p-1) ~ (p-5) を使用して、下記の塗膜形成方法に従って各種の塗膜を作製した後、それぞれの塗膜について塗膜性能試験を行なった。

(p-6) については、塗料作製直後にブロッキングが発生し、塗装による塗膜形成が

不可能であった。結果を第4表、第5表及び第6表に示す。

[0196] 〔塗膜形成方法〕

熱硬化性粉体塗料組成物(P-1)～(P-8)、(p-1)～(p-5)を、それぞれ、基材に焼き付けた後の膜厚が60～70 μ mとなるようにして基材上に静電粉体塗装せしめた後、120℃/20分間なる条件下に焼き付けを行ない、熱硬化性粉体塗料組成物からなる塗膜(以下、粉体塗膜という。)を有する被塗物を得た。

なお、前記基材としては、0.8mm(厚さ)×70mm×150mmの磷酸亜鉛処理鋼板を用いた。

[0197] 〔表4〕

項 目		実施例				
		1	2	3	4	5
熱硬化性粉体塗料組成物の呼称		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
粉体塗膜	硬 度	H	F	H	H	H
	耐溶剤性	◎	◎	◎	○	◎
	耐酸性	◎	◎	◎	○	◎
	耐屈曲性	○	◎	◎	○	○
	貯蔵安定性	○	○	○	○	○

[0198] 〔表5〕

項 目		実施例		
		6	7	8
熱硬化性粉体塗料組成物の呼称		P-6	P-7	P-8
粉体塗膜	硬 度	F	H B	H B
	耐溶剤性	○	○	○
	耐酸性	○	○	○
	耐屈曲性	○	○	○
	貯蔵安定性	○	○	○

[0199] [表6]

項 目		比較例					
		1	2	3	4	5	6
熱硬化性粉体塗料組成物の呼称		p-1	p-2	p-3	p-4	p-5	p-6
粉体塗膜	硬 度	<B	<B	<B	<B	<B	評価なし
	耐溶剤性	×	×	×	×	×	評価なし
	耐酸性	×	×	×	×	×	評価なし
	耐屈曲性	×	×	×	×	×	評価なし
	貯蔵安定性	○	○	○	○	○	×

[0200] 硬度・・・鉛筆硬度(三菱ユニ(登録商標)使用、JIS K5600-5-4)。塗膜に鉛筆をあて、その際に傷が残らない鉛筆の硬さ。

[0201] 耐溶剤性・・・キシレンを染み込ませたフェルトで以って、塗膜を、10往復に及ぶラビングを行った後の塗膜を、目視により判定した。

◎・・・塗膜に光沢感があり、塗膜に目立った損傷がない。

○・・・塗膜に光沢感はあるが、溶剤によりエッチングされている。

△・・・塗膜の光沢感が劣り、溶剤によりエッチングされている。

×・・・塗膜が溶剤により溶解し光沢感がない。

[0202] 耐酸性・・・塗膜表面に、10%硫酸水溶液の0.1ミリ・リットルを載せたパネルを、70℃の熱風乾燥機中に、30分間保持したのち、塗膜表面を水洗し乾燥させてから、その塗膜の表面の状態を、目視により判定した。

[0203] ◎・・・エッチングなし。

○・・・少しエッチング有り。

△・・・ややエッチングの程度が大きい。

×・・・エッチングにより塗膜が溶解している。

[0204] 耐屈曲性・・・25℃で塗膜面を上にして90°に折り曲げた部分の塗膜のワレを判定した。

◎・・・まったくワレが認められない。

○・・・わずかにワレが認められる。

△・・・折り曲げた長さの半分程度にワレが認められる。

×・・・全面にワレが認められる。

[0205] 貯蔵安定性・・・常温で2週間貯蔵した後に、スプレーガンにて塗装した時の塗料の吹け具合。

○・・・良好に塗装できる。

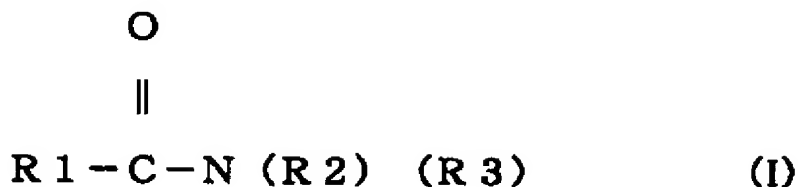
△・・・若干ブロッキングしており、時々スプレーガンからの塗料の吐出が一定しなくなる。

×・・・ブロッキングが起こり、スプレー塗装不可能である。

請求の範囲

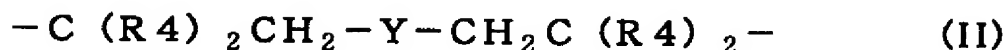
- [1] カルボン酸エステル基と水酸基とのエステル交換反応により架橋硬化し得る被膜形成成分とエステル交換反応触媒とを含有する熱硬化性粉体塗料組成物において、前記エステル交換反応触媒がカルボン酸アミドとフッ素原子を有する有機スルホン酸から形成される有機スルホン酸塩(X)で構成されることを特徴とする熱硬化性粉体塗料組成物。
- [2] 前記被膜形成成分が、一分子中に2個以上の水酸基及び／又は2個以上のカルボン酸エステル基を有する重合体を含むものである、請求項1に記載の熱硬化性粉体塗料組成物。
- [3] 前記被膜形成成分が、ビニル系重合体である、請求項1に記載の熱硬化性粉体塗料組成物。
- [4] 前記カルボン酸アミド化合物が、一般式(I)で示されるものである、請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

[化8]



[式中、式中、R1、R2、R3は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。また、R2とR3が相互に結合して、一般式(II)で示される2価の基を形成していてもよい。

[化9]

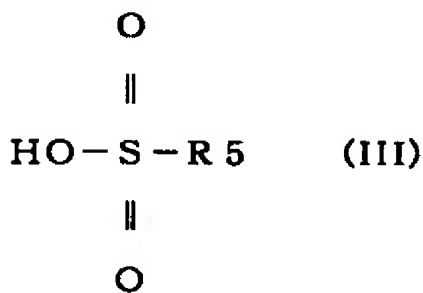


(式中、R₄は水素原子又はメチル基を表し、Yは直接結合、メチレン基、置換メチレン基、酸素原子のいずれかを表す。)

さらに、R₁とR₂は相互に結合して合計炭素原子数が2～11の置換又は未置換のアルキレン基を形成していてもよい。]

- [5] 前記カルボン酸アミド化合物が、一分子中に2個以上のN-アルカノイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル基を含有するものである、請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化性粉体塗料組成物。
- [6] 前記カルボン酸アミド化合物が、N-メチル-2-ピロリドンである、請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化性粉体塗料組成物。
- [7] 前記フッ素原子を有する有機スルホン酸が、一般式(III)で示されるものである、請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

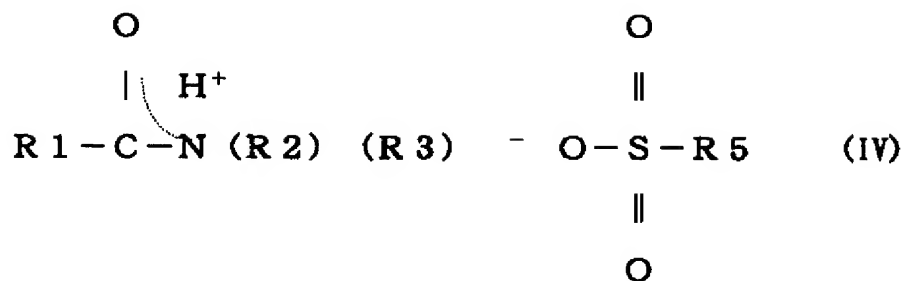
[化10]



(式中、R₅はフッ素原子を有する1価の有機基を表す。)

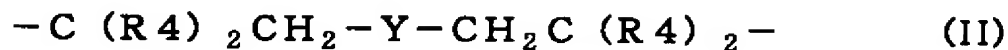
- [8] 前記有機スルホン酸塩(X)が、一般式(IV)で示される構造を有するものである、請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

[化11]



[式中、R1、R2、R3は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。また、R2とR3が相互に結合して、一般式(II)で示される2価の基を形成していてもよい。

[化12]

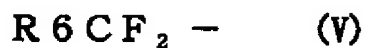


(式中、R4は水素原子又はメチル基を表し、Yは直接結合、メチレン基、置換メチレン基、酸素原子のいずれかを表す。)

さらに、R1とR2は相互に結合して合計炭素原子数が2〜11の置換又は未置換のアルキレン基を形成していてもよい。R5はフッ素原子を有する1価の有機基を表す。]

[9] 前記一般式(III)中のR5が、一般式(V)で示される1価の有機基である、請求項7に記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

[化13]



[式中、R6は水素原子、フッ素原子、又は炭素原子数が1〜5の置換もしくは未置換の炭化水素基を表す。]

[10] 請求項1〜3のいずれかに記載の熱硬化性粉体塗料組成物を基材に塗装し、塗装

された該熱硬化性粉体塗料組成物を架橋硬化させて得られる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D201/00, 5/03, 157/10, 157/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D201/00, 5/03, 157/10, 157/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1992 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1992 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-119401 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 23 April, 2003 (23.04.03), (Family: none)	1-10
A	JP 09-87552 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 31 March, 1997 (31.03.97), (Family: none)	1-10
A	JP 08-92503 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 09 April, 1996 (09.04.96), (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2005 (04.02.05)

Date of mailing of the international search report
22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018619

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2004-315376 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 11 November, 2004 (11.11.04), (Family: none)	1-10
P,X	JP 2004-161736 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 10 June, 2004 (10.06.04), (Family: none)	1-10
P,X	JP 2004-203853 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 22 July, 2004 (22.07.04), (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018619

The "carboxamide" compound in claims 1-4 and 7-10 which constitutes the transesterification catalyst is considered to involve compounds of extremely various kinds. However, the compounds which are supported by the description in the meaning of Article 6 of the PCT and are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to the compounds shown in three examples.

Therefore, a search was made mainly for the part which is supported by and disclosed in the description.

A complete search was made with respect to claims 5 and 6.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09D201/00, 5/03, 157/10, 157/12		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09D201/00, 5/03, 157/10, 157/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1940-1992年 日本国公開実用新案公報 1971-1992年 日本国登録実用新案公報 1994-1996年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-119401 A(大日本インキ化学工業株式会社)2003.04.23 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 09-87552 A(大日本インキ化学工業株式会社)1997.03.31 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 08-92503 A(大日本インキ化学工業株式会社)1996.04.09 (ファミリーなし)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
04.02.2005	22.2.2005	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4V 9051
日本国特許庁 (ISA/J P)	田村 聖子	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3483
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2004-315376 A(大日本インキ化学工業株式会社)2004. 11. 11 (ファミリーなし)	1-10
P X	JP 2004-161736 A(大日本インキ化学工業株式会社)2004. 06. 10 (ファミリーなし)	1-10
P X	JP 2004-203853 A(大日本インキ化学工業株式会社)2004. 07. 22 (ファミリーなし)	1-10

請求の範囲1～4、7～10に記載の、エステル交換反応触媒を形成する「カルボン酸アミド」化合物については、非常に多種多様なものが含まれると認められるが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、3種類の実施例にかかるもののみにすぎない。

したがって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている部分を中心に行った。

また、請求の範囲5及び6については完全な調査を行った。